

GREEN SYNTHESIS NANOPARTIKEL GRAPHENE DENGAN AGEN PEREDUKSI URIN MANUSIA DAN APLIKASINYA SEBAGAI ADITIF BIONANOLUBRICANT BERBASIS CPO (CRUDE PALM OIL)

Ahmad Irawan*, Robiah

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Palembang

Jl. Jendral Ahmad Yani, 13 Ulu Palembang

*irawanzz29@gmail.com, superrobiah@gmail.com

Abstract

Graphene is a nanomaterial that has been widely applied to various fields because of the uniqueness of the material, therefore this material is very interesting to be developed as an additive in lubricant. This study aims to determine the optimum additive weight ratio and obtain optimum operating conditions in the graphene dispersion process in base oil. This research is divided into 2 stages: preliminary research and main research. The preliminary study aims to transform the chemical structure of crude palm oil (CPO) through a three-stage reaction into a polyol as a base oil. The main research is the process of making bionanolubricant. Graphene is synthesized using a combination technique with a human urine as reducing agent. The formulations are known by varying the weight of the additive and the time of the dispersion. Variation of additive weight was 0% (A1), 0.25% (B1), 0.5% (C1), 1% (D1) while for dispersion time variation ranged from 0 min (A2), 60 min (B2), 90 minutes (C2) and, 120 minutes (D2). Based on the SEM-EDX test results, the SEM image formed graphene and spectrum layers on EDX show that the oxide in graphene has been successfully reduced. Bionanolubricant was tested for quality with 7 parameters. The composition of base oil formula 250 gr and graphene nanoparticles 0.5% w / w is the optimum additive weight ratio for C1 sample code whereas the economical dispersion time is 60 minutes. The result of the viscosity index test is 121,72, its pour point is 10,4°C, flash point equal to 228°C with lubrication capability tested through four ball tester got scar diameter equal to 0,87 mm. This Bionanolubricant belongs to the SAE 250 class and is classified as a GL-4 lubricant based on the quality level of API (American Petroleum Institute) performance test.

Keywords : *bionanolubricant, graphene nanoparticle, CPO*

PENDAHULUAN

Indonesia sebagai negara pengekspor CPO (minyak sawit) terbesar di dunia belum mampu mengembangkan industri hilir pengolahan produk turunan CPO. Ada beberapa industri produk turunan CPO yang telah berkembang di Indonesia antara lain olein, stearin dan margarin. Selain ketiga industri tersebut, Indonesia berpotensi memproduksi pelumas atau lubricant berbasis CPO. Pasalnya pelumas konvensional terbuat dari minyak mineral, di mana sumber minyak mineral tersebut berasal dari fraksi pemurnian minyak bumi dan juga mengandung sulfur (S) dan nitrogen (N) dengan sedikit campuran logam berat sebagai aditif. Sehingga penggunaan pelumas konvensional ini mengancam kelestarian ekologi, air tanah dan tandon air.

Karena kandungan logam dalam pelumas konvensional ini dapat digantikan dengan biolubricant yang sifatnya eco-friendly. Hal ini tercermin dari penjualan biolubricant ± 40.000 metric ton setiap tahunnya di Eropa dan di Amerika dengan jumlah yang hampir sama (Akerman et al., 2011). Khemani dan Scholz (2006), mencatat potensi pasar biolubricant sebesar US \$ 5,1 milyar.

Soufi et al (2015), membuat biolubricant dari minyak kasturi dengan karakteristik viskositas pada suhu 40°C sebesar 75,82 cSt, viskositas pada suhu 100°C sebesar 8,67 cSt dan indeksnyanya sebesar 82. Kemudian Ahmed et al (2014), melakukan blending antara minyak kedelai, minyak bumi, dan aditif menghasilkan indeks viskositas sebesar 115, titik tuang – 20°C dan titik nyala 250°C.

Kinerja biolubricant dipengaruhi juga oleh komposisi zat aditif dalam pelumas. Zat aditif yang digunakan pada pelumas konvensional adalah sulfur dan timbal (Alves et al. 2013), zat aditif tersebut tidak ramah lingkungan. Pottuz dan Nobuo (2008) mencatat pada tahun 1960an telah dipelajari sifat pelumasan dari grafit. Selain grafit, nanopartikel diamond (Tao et al. 1996), nanopartikel CuO (Kedzierski, 2012), nanopartikel TiO₂ (Xia et al. 2017) dan Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT) (Peng, 2013). Selain material-material tersebut, graphene juga sangat berpotensi sebagai zat aditif lubricant, karena graphene merupakan nanomaterial yang mempunyai sifat konduktivitas yang tinggi, kekuatan mekanis yang hebat dan mempunyai sifat *tribology* yang baik (Berman et al. 2014). Shahnazar et al. (2015) mengatakan bahwa sampai sekarang baru sedikit yang mengeksplor sifat pelumasan graphene. Maka dari itu, untuk mengetahui sifat pelumasan graphene akan dikaji rasio graphene sebagai zat aditif terhadap base oil dan waktu dispersi graphene dalam base oil untuk mendapatkan kondisi yang terbaik (optimum).

METODE PENELITIAN

Bahan penelitian digunakan adalah CPO, KOH, metanol (98%), diethyl ether, NaOH, H₂SO₄ (98%), HCl (37%), H₂O₂, methanol, air demin, isopropanol, kloroform, grafit, NaNO₃, KMnO₄, hydrazine. Reaksi dilakukan skala laboratorium menggunakan labu leher tiga dilengkapi pendingin balik, thermometer atau thermocouple, pengaduk magnetic, hot plate, neraca analitik, spatula, kaca arloji, pipet volume, timer, bath sonicator, kertas saring, oven, dan labu ukur.

Ada tiga rangkaian proses pembuatan bionanolubricant yaitu rekayasa struktur kimia CPO, fabrikasi material graphene dan, formulasi komposisi aditif dalam pembuatan bionanolubricant.

Proses Rekayasa Struktur Kimia CPO

Tahap I:

Esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi dilakukan terlebih dahulu untuk menurunkan kandungan asam lemak bebas dalam minyak. Reaksi dilakukan dengan menggunakan katalis H₃PO₄ pekat sebanyak 0,05 g / g FFA (*free fatty acid*). 990 ml *crude palm oil* dan 9 ml katalis dipanaskan dahulu hingga suhu reaksi yang diinginkan (60°C). Kedua larutan tersebut dicampur disertai pengadukan, selanjutnya dicampurkan methanol sebanyak 71,325 gr. Reaksi dilakukan selama 2 jam. Hasil reaksi esterifikasi dipisahkan antara lapisan methanol-air-H₃PO₄ dengan lapisan minyak dengan menambahkan aquadest panas. Lapisan minyak dianalisa kandungan asam lemak bebasnya. Jika kandungan FFA >2%, maka reaksi esterifikasi dilakukan kembali dan jika kandungan FFA <2% maka minyak dapat digunakan untuk proses berikutnya.

Transesterifikasi dilakukan pada suhu kamar (30°C) dan tekanan atmosferik. 559 ml CPO dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer 2 L. Kemudian 1024 ml methanol dicampurkan dengan 8,96 gr NaOH dan 484,8 ml co-solvent eter aduk hingga homogen. Larutan katalis ini dicampurkan ke dalam CPO tadi. Proses pembuatan metil ester satu fasa ini dilakukan selama

60 menit. Kemudian dimurnikan atau dipisahkan dari pelarut dan katalisnya dengan cara di distilasi pada suhu 80°C selama 2 jam, kemudian dicuci dengan aquades hingga pH netral. Kemudian di keringkan dari kandungan air dengan cara dipanaskan pada suhu >100°C.

Tahap II

Epoksidasi secara *in situ* dilakukan di dalam reaktor yang terbuat dari labu leher tiga sebagai tempat pembuatan larutan 1 yang terdiri dari 500 gr metil ester ditambah dengan 8,4 ml asam asetat glasial dan 29 ml toluena. Larutan 2 dimasukkan dalam labu ekstraktor yang berisikan 57,8 gr H₂O₂ dan 0,5 gr H₂SO₄. Reaksi berlangsung selama 4 jam pada suhu 56°C ± 2°C, selama reaksi berlangsung keran labu ekstraktor disetting agar mengeluarkan larutan 2 tetes demi tetes. Setelah reaksi selesai, terbentuk 2 lapisan yang mana lapisan atas dipisahkan dengan lapisan bawah. Lapisan atas dicuci dengan air panas sampai pH cairan netral, lalu pisahkan antara epoksi dan air.

Tahap III

Hidroksilasi dilakukan dengan perbandingan berat 1:3 metanol dan isopropanol. Larutan alkohol campuran methanol 100 ml dengan 300 ml isopropanol, katalis H₂SO₄ sebanyak 10 gr dan 5 ml air kedalam labu leher tiga ukuran 2 L, dipanaskan sampai suhu 40°C. Campuran ditambah larutan minyak sawit terepoksidasi sebanyak 250 gr kedalam labu leher tiga dan diaduk pada suhu 50°C selama 2 jam. Selanjutnya didinginkan sampai suhu kamar. Selanjutnya dipindahkan pada labu pisah dengan ditambahkan n-heksana dan NaHCO₃ sampai pH netral. Kemudian pisahkan lapisan atas dengan lapisan bawah. Lapisan atas merupakan base oil, base oil yang telah dihasilkan dikeringkan untuk menghilangkan sisa n-heksana.

Fabrikasi Material Graphene

Terbagi menjadi dua tahap yaitu pembuatan graphene oxide dan reduce graphene oxide. Graphene oxide disintesis menggunakan metode Hummers. Sebanyak 10 gram serbuk graphite dioksidasi menggunakan 24 ml H₂SO₄ dan 0,5 gram NaNO₃, pencampuran ditambahkan di dalam ice bath pada suhu dibawah 20°C. Kemudian tambahkan 3 gram KMnO₄ perlahan dan aduk selama 30 menit sambil menjaga suhu dibawah 20°C sehingga terjadi perubahan warna menjadi warna hijau. Kemudian larutan diaduk pada suhu 35-40°C di dalam water bath selama 30 menit hingga berubah warna menjadi coklat keunguan. Kemudian tambahkan air demin sebanyak 46 ml dan diaduk selama 30 menit. Temperatur akan naik menjadi 98°C dan tambahkan lagi air demin sebanyak 50 ml secara perlahan-lahan. Tambahkan H₂O₂ sebanyak 10 ml dan diikuti dengan pengadukan selama 30 menit hingga berubah warna menjadi kekuning-kuningan menandakan terjadinya oksidasi bubuk grafit. Setelah itu larutan didinginkan hingga suhu ruang, kemudian larutan disaring dan dicuci beberapa kali dengan air demin untuk menghilangkan pelarut yang ditandai dengan tingkat pH ~ 7. Graphene oxide yang terbentuk dikeringkan pada suhu 60°C selama 24 jam.

Reduce graphene oxide dilakukan dengan prosedur dimana serbuk graphene oxide yang telah terbentuk 0,5 (g/ml), dicampurkan dengan urin manusia sebanyak 100 ml dan didispersi dengan menggunakan vibrasi ultrasonic pada 50W selama 4 jam untuk membentuk dispersi yang homogen. Kemudian diletakkan didalam oil bath dengan continuous stirring pada temperatur 140°C selama 24 jam. Kemudian disaring dengan mikro filter (0,45 µm), cuci beberapa kali

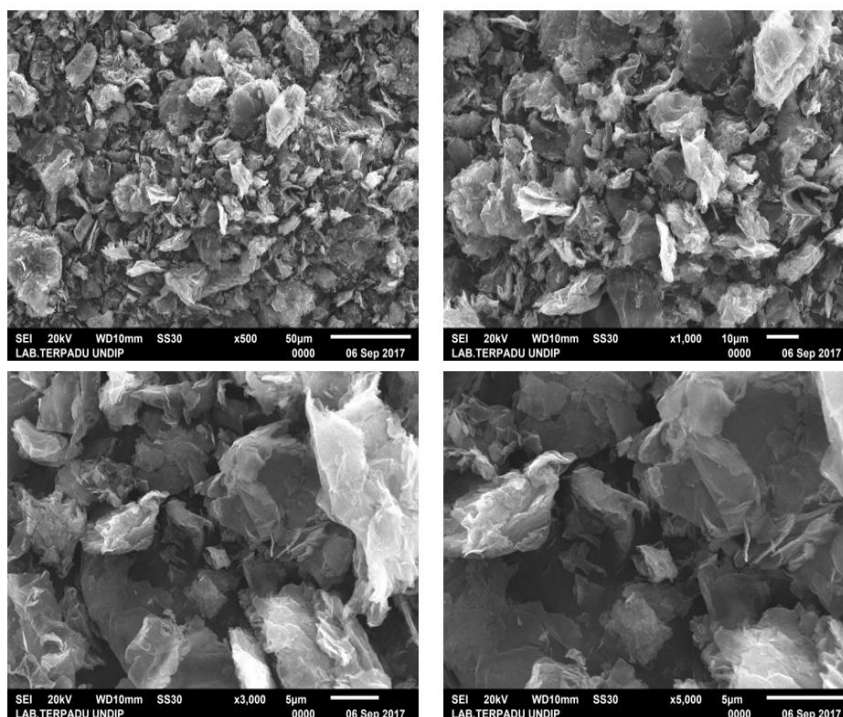
dengan air demin dan keringkan selama 6 jam didalam oven pada suhu 60°C. Serbuk yang terbentuk adalah graphene.

Formulasi Aditif Pelumas

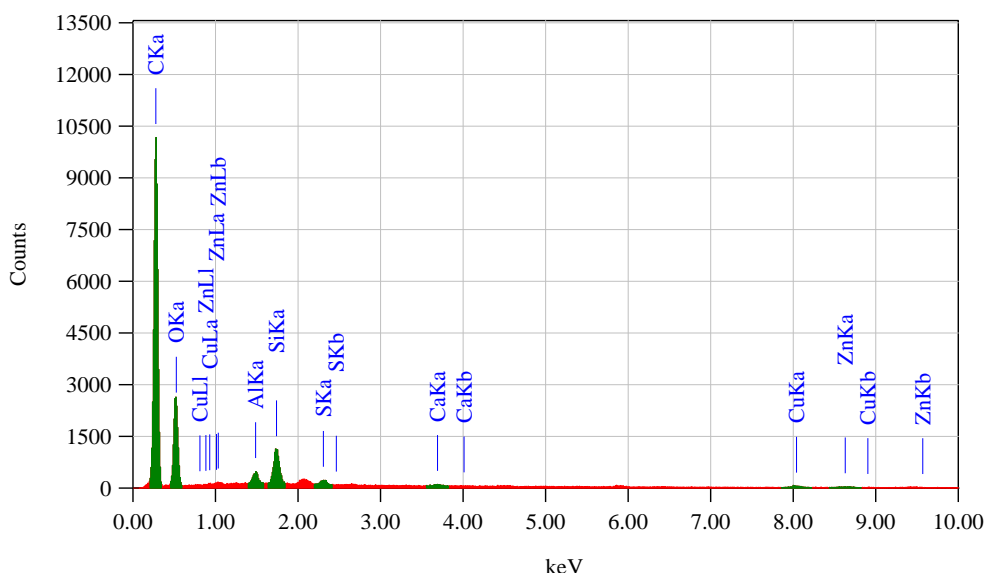
Dengan penambahan graphene nanoparticle mengacu Silva et al. 2003 dengan modifikasi pada konsentrasi penambahan aditif. Konsentrasi standar aditif mengacu pada SNI 06-7069.9-2005 dengan jumlah maksimum 10% dan pada ASTM sebesar 6,75%. Wadah sampel diberi kode A, B, C, dan D disiapkan, kemudian base oil sebanyak 250 ml dimasukkan kedalam masing-masing wadah dan simpan wadah A1 sebagai kontrol. Ke dalam wadah dengan kode B1 ditambahkan graphene sebanyak 0,25 %wt, C1 sebanyak 0,5 %wt dan D1 sebanyak 1 %wt. Kemudian untuk kode sampel A2, B2, C2, dan D2 dicampurkan aditif 1 % wt ke dalam base oil dan waktu dispersi divariasikan pada waktu 0 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit. Sebelum proses pendispersian graphene menggunakan ultrasonic, terlebih dahulu sampel dihomogenkan dengan pengadukan dengan stirrer pada kecepatan 300 rpm. Parameter yang dikaji adalah kinematic viscosity at 40°C, kinematic viscosity at 100°C, viscosity index, density, flash point, pour point dan lubricity.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Evolusi morfologi dari butiran grafit, grafit oksida dan menjadi graphene tergambar pada citra uji SEM pada Gambar 1. Diketahui bahwa struktur morfologi graphene yang dihasilkan terbentuk single layer dengan diameter rata-rata partikel graphene sebesar 10 μm . Kemurnian graphene diketahui dari hasil uji EDX bahwa oksida pada graphene telah berkurang sehingga kandungan C menjadi semakin tinggi yaitu 92,52% selain itu spektrum EDX tertinggi menunjukkan elemen Al_2O_3 , SiO_2 , dan ZnO .



Gambar 1. Struktur Morfologi Graphene (a) Pembesaran 500x, (b) Pembesaran 1000x, (c) Pembesaran 3000x, (d) Pembesaran 5000x.



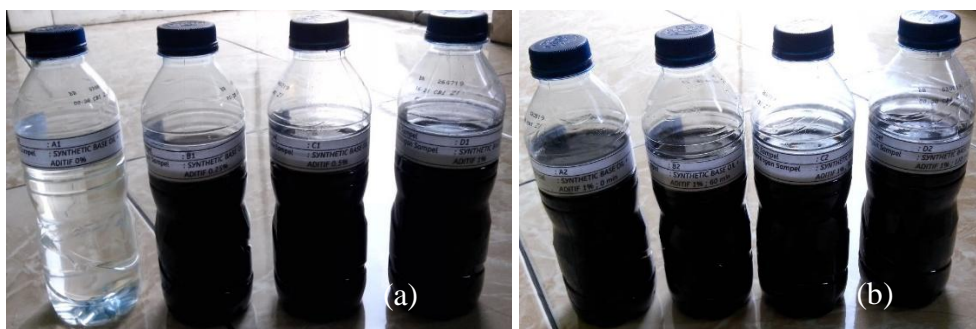
Gambar 2. Spektrum Hasil Analisa EDX

Untuk mentransformasi minyak nabati menjadi base oil dibutuhkan jalan panjang agar mendapatkan base oil yang mempunyai kualitas setara dengan base oil dari minyak mineral. Oleh karena itu ada 3 tahap dalam merekayasa struktur kimia CPO menjadi base oil yaitu tahap esterifikasi dan transesterifikasi, tahap epoksidasi, tahap hidroksilasi.

Tahap esterifikasi dan transesterifikasi menghasilkan metil ester yang memerlukan proses pemurnian dan pencucian untuk mendapatkan metil ester dengan kemurnian tinggi. Persentase yield yang diperoleh sebesar % dan densitas yang diperoleh sebesar 0,86. Range densitas biodiesel dalam SNI berkisar 0,850 – 0,890 gr/cm³ artinya metil ester yang diperoleh sudah masuk kedalam spek SNI.

Sinaga (2007) mengatakan, reaksi epoksidasi dengan penambahan H₂SO₄ pekat memerlukan waktu yang lebih cepat untuk memperoleh oksiran oksigen tinggi. Berdasarkan Sinaga (2007) dan Nugrahani dkk (2010), mengungkapkan penggunaan katalis asam pekat sebanyak 2% wt merupakan jumlah yang ideal karena nilai oksiran yang didapat cukup tinggi tetapi hanya memerlukan jumlah katalis yang tidak terlalu banyak dengan kata lain ekonomis. Untuk mengurangi kelebihan H₂O₂ dalam produk epoksi dengan cara menambahkan larutan jenuh NaHCO₃ yang akan mengikat H₂O₂ tersebut yang ditandai dengan bercak-bercak hitam diantara fase minyak dan fase air produk epoksi.

Proses hidroksilasi dalam penelitian ini menggunakan metoda yang dikembangkan oleh Ifa *et al* (2007) yaitu proses hidroksilasi melalui metoksilasi. Dari hasil percobaan yang telah dilakukan poliol yang didapat berwarna putih jernih kemudian dianalisis bilangan hidroksilnya untuk mengetahui gugus hidroksil yang berhasil terbentuk. Berdasarkan analisis bilangan hidroksil didapat 346,97 mg KOH per g sampel poliol dan 56,4 mg KOH per g sampel CPO terepoksidasi. Nilai tersebut menandakan bahwa banyak gugus hidroksil yang berhasil terbentuk.



Gambar 3. Bionanolubricant (a) Sampel A1-D1, (b) Sampel A2-D2

KESIMPULAN

Komposisi formulasi base oil 250 gr dengan nanopartikel graphene 0,5% b/b pada suhu 50°C merupakan rasio bobot aditif yang optimum untuk kode sampel C1 sedangkan waktu dispersi yang ekonomis dimiliki oleh sampel B2 yaitu 60 menit. Kualitas bionanolubricant ditinjau dari viskositas kinematis, indeks viskositas, flash point, pour point, density dan lubricity yang dihasilkan telah memenuhi standar SAE 250 untuk aplikasi roda gigi industri (gear oil).

DAFTAR PUSTAKA

- Akerman, Cecilia Orellana., Yasser Gaber, Noraini Abd Ghani, Merja Lamsa, dan Rajni Hatti-Kaul. 2011. *Clean Synthesis of Biolubricants Fpr Low Temperature Applications Using Heterogenous Catalysts*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 72: 263-269.
- Peng, Yitian., dan Zhonghua Ni. 2013. *Tribological Properties of Stearic Acid Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes in Water*. Journal of tribology. 135: 1-5.
- Pottuz, Lucile Joly dan Nobuo Ohmae. 2008. *Carbon Based Nanolubricants*. London: Wiley.
- Shahnazar, Sheida., Samira Bagheri, dan Sharifah Bee Abd Hamid. 2015. *Enhancing Lubricant Properties by Nanoparticle Additives*. International journal of hydrogen energy. 30: 1-18.
- Soufi, Masoud Dehghani., Barat Ghobadian, Gholamhassan Najafi, Mohammad Reza Sabzimaleki dan Talal Yusaf. 2015. *TOPSIS Multi-Criteria Decision Modeling Approach for Biolubricant Selection for Two-Stroke Petrol Engines*. Energies. 8: 13960-13970.
- Tao, Xu., Zhao Jiazheng, dan Xu Kang. 1996. *The Ball-Bearing Effect of Diamond Nanoparticles as an Oil Additive*. Journal of Physic: 29: 2932-2937.
- Xia, Wenzhen., Jingwei Zhao, Hui Wu, Sihai Jiao, dan Zhengyi Jiang. 2017. *Effects of Oil in Water Based Nanolubricant Containing Tio₂ Nanoparticles on Tribological Behavior of Oxidized High-Speed Steel*. Tribology International. 110: 77-85.